

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

AUSLEGESCHRIFT 1 081 229

F 25875 IV b / 39 c

ANMELDETAG: 31. MAI 1958

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

5. MAI 1960

1

Zur Herstellung wasserlöslicher modifizierter Polyvinylalkohole sind eine Reihe von Verfahren bekannt, sie erfolgt im wesentlichen durch:

1. Partielle Verseifung bzw. Umesterung von Polyvinylestern im sauren oder alkalischen Medium. Man kann z. B. die Umesterung von Polyvinylacetat so durchführen, daß noch 10 bis 15% Restacetateinheiten im Polyvinylalkohol verbleiben unter Erhaltung der Wasserlöslichkeit.
2. Vollständige oder partielle Verseifung bzw. Umesterung von Mischpolymerisaten aus Vinylestern oder von solchen Polyvinylestern, die größere Katalysatorreste eingebaut enthalten.

So beschreibt z. B. die deutsche Patentschrift 946 848 die Herstellung spezieller hochviskos löslicher Polyvinylalkohole durch Verseifung von Polyvinylacetaten, die in Gegenwart von Ölsäureperoxyd hergestellt wurden.

In dem deutschen Patent 1 038 756 wird die Herstellung hochviskos löslicher Polyvinylalkohole durch Verseifung von Mischpolymerisaten aus Vinylacetat und Vinyläthern mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen beschrieben.

Ferner ist bekannt, modifizierte Polyvinylalkohole dadurch zu erhalten, daß man Mischpolymerisate aus verschiedenen Vinylestern unter Ausnutzung der für die verschiedenen Estergruppen unterschiedlichen Verseifungsgeschwindigkeit partiell verseift, wie es z. B. bei Mischpolymerisaten aus Vinylformiat—Vinylstearat durchgeführt werden kann.

3. Reaktion des Polyvinylalkohols mit anderen reaktionsfähigen Verbindungen, entweder während der Verseifungsoperation oder nach seiner Isolierung.

Für diese Umsetzung sind zahlreiche Verfahren beschrieben worden, so z. B. eine teilweise Acetalisierung bzw. Katalyse des Polyvinylalkohols mit den verschiedensten Aldehyden oder Ketonen. In diese Verfahrensgruppe fallen ferner partielle nachträgliche Verätherungen, wie die Cyanäthylierung, Oxäthylierung, und Veresterungen.

Die nachträglichen Umsetzungen am Polyvinylalkohol sind meist umständliche und kostspielige Verfahren (z. B. erfordert die Oxäthylierung von Polyvinylalkohol in manchen Fällen sogar Arbeiten unter Druck im Autoklav). Die Abtrennung überschüssiger Katalysator- oder sonstiger Reagenzienreste aus dem Reaktionsgemisch ist oft schwierig. Die Produkte sind daher meist verfärbt und inhomogen.

Die technischen Ziele, die mit der Modifizierung des Polyvinylalkohols ganz allgemein angestrebt werden, sind z. B. die Veränderung seiner Viskositätseigenschaften, d. h. seiner Lösungsviskosität in Wasser, sowie seiner oberflächen- oder grenzflächenaktiven Eigenschaften.

Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyvinylalkohole

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Karl-Heinz Kahrs, Frankfurt/M.,
Dr. Wolfgang Zimmermann,

Frankfurt/M.-Unterliederbach,

und Dr. Alfred Kühlkämpf, Frankfurt/M.-Sossenheim,
sind als Erfinder genannt worden

2

In manchen Patentschriften wird darüber hinaus die Herstellung von in Wasser unlöslichen Polyvinylalkoholen angestrebt, was für seinen Einsatz als Kunststoff von Bedeutung ist.

Ein ganz anderes technisches Ziel besteht in der Herstellung eines besser wasserlöslichen Polyvinylalkohols, wie er z. B. von der Verpackungsindustrie für eine wasserlösliche Verpackung verlangt wird. Bekanntlich lösen sich übliche Polyvinylalkohol-Handelsmarken in kaltem als auch in heißem Wasser nicht sehr schnell und oft auch nicht ganz vollständig.

Schließlich wird die Weichmachung des an sich spröden und einer dauerhaften guten Weichmachung nur schwer zugänglichen Polyvinylalkoholfilms angestrebt.

Bekanntlich ist Polyvinylalkohol ein gutes Schutzkolloid, wie sich aus der Bestimmung der sogenannten Goldzahl ergibt. Er ist aber nicht sehr oberflächenaktiv. Die Oberflächenspannung des Wassers mit einem Wert von etwa 72 dyn/cm (20°C) wird durch Auflösen von 1 Gewichtsprozent Polyvinylalkohol in Wasser auf einen Wert zwischen etwa 55 und 60 dyn/cm gesenkt. Für eine 1%ige wäßrige Seifenlösung wird dagegen eine Oberflächenspannung von 28 bis etwa 33 dyn/cm gemessen, was die Überlegenheit der oberflächenaktiven Eigenschaften der Seife zeigt. Durch Modifizierung des Polyvinylalkohols mit hydrophoben Resten lassen sich die oberflächenaktiven Eigenschaften von Polyvinylalkohol deutlich verbessern. Löst man einen Polyvinyl-

alkohol, der noch 15% Propionylreste oder 15% Isobutyrylreste enthält, 1%ig in Wasser, so erhält man eine Oberflächenspannung von etwa 37 bzw. 32 dyn/cm.

Die Herstellung von Polyvinylalkoholen mit Restacylgruppen ist laboratoriumsmäßig und mehr noch großtechnisch kein einfaches Verfahren, sondern erfordert im Gegenteil das genaue Einhalten eng umgrenzter Reaktionsbedingungen.

Derartige Produkte sind selbstverständlich — anwendungstechnisch gesehen — sehr wertvoll, da sie die 10 Eigenschaften eines guten Schutzkolloids mit denjenigen einer äußerst oberflächenaktiven Substanz in sich vereinigen, was z. B. beim Einsatz des Polyvinylalkohols als Textilhilfsmittel, z. B. als Schlichte, oder als Emulgator-schutzkolloid bei der Polymerisation in wässriger Phase 15 eine sehr große Rolle spielt.

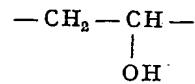
Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik ist jedoch der Verbesserung der oberflächenaktiven Eigenschaften des Polyvinylalkohols durch steigenden Einbau hydrophober Gruppen insofern eine Grenze gesetzt, als die 20 Löslichkeit derartiger Produkte in Wasser bald abnimmt. So ist bekannt, daß nach Verseifung eines Mischpolymerisats von Vinylacetat mit bereits verhältnismäßig geringen Mengen an Äthylen ein Mischpolymerisat erhalten wird, das bereits in Wasser unlöslich ist.

Nimmt der Gehalt an freien Hydroxylgruppen im Polyvinylalkohol ab, so kann zwar noch Löslichkeit in kaltem Wasser gegeben sein, bei Erwärmung dieser anfänglich klaren Lösungen treten sehr bald Flockungserscheinungen auf; die Temperatur, bei der die ersten Flockungserscheinungen bemerkbar werden, wird als Trübungspunkt bezeichnet. Durch diese Flockungserscheinungen ist natürlich die Verwendbarkeit modifizierter Polyvinylalkohole mit verbesserten oberflächenaktiven Eigenschaften für viele Zwecke erheblich eingeschränkt, z. B. die Verwendung bei Polymerisationsreaktionen in wässriger Phase bei höheren Temperaturen. So lösen sich Polyvinylalkohole mit 40% Restacetateinheiten in Wasser nur noch bei Raumtemperatur auf und fallen bereits bei 35°C wieder aus (siehe hierzu Kainer, »Polyvinylalkohole« Stuttgart 1949, S. 43). Polyvinylalkohole mit 15% Propionylresten und einer Lösungsviscosität von etwa 80 cP (4%ig in Wasser bei 20°C) haben bereits einen Trübungspunkt von etwa 50°C; mit 7% Propionylresten und bei einer Viskosität von 30 bis 40 cP steigt der Trübungspunkt des entsprechenden Polyvinylalkohols auf 65°C. Die Verhältnisse liegen noch wesentlich ungünstiger bei Anwesenheit längerer organischer Reste im Polyvinylalkohol, z. B. von Stearylresten.

Die Weichmachung von Polyvinylalkohol geschieht im allgemeinen durch eine äußere Weichmachung, z. B. durch Glycerin, die unter anderem aber wegen der bei Polyvinylalkohol besonders leichten Weichmacherwanderung erhebliche Nachteile aufweist. Eine sogenannte innere Weichmachung von Polyvinylalkohol, ausgehend von entsprechenden Mischpolymerisaten oder durch nachträgliche Umsetzungen, wie z. B. Oxäthylierung, ist aus schon erwähnten Gründen bisher völlig unbefriedigend gelöst.

Es wurde nun gefunden, daß man in sehr einfacher Weise zu modifizierten wasserlöslichen Polyvinylalkoholen mit verbesserten Eigenschaften gelangt, wenn man in homogener Phase hergestellte Ppropfpolymerisate von Vinylestern auf Polyalkylenglykolen, wie sie z. B. gemäß Verfahren der deutschen Patentanmeldung F 25494 IVb/39c (DAS 1 077 430) hergestellt werden, auf übliche Weise alkalisch oder sauer verseift bzw. umestert. Für die Herstellung der Ppropfpolymerisate wird hier kein Schutz beansprucht.

Unter modifizierten Polyvinylalkoholen im Sinne des erfundungsgemäßen Verfahrens sollen wasserlösliche polymere Verbindungen verstanden sein, die mindestens zu 50 Gewichtsprozent aus den Einheiten



bestehen.

Die Verseifung wird dabei nach den bekannten Verfahren in Gegenwart von Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, z. B. Methanol oder Methanol-Methylacetat, chargeweise oder auch kontinuierlich, gegebenenfalls in inerter Atmosphäre, z. B. in Gegenwart von Stickstoff, partiell oder vollständig durchgeführt.

Im Falle einer alkalisch geführten Verseifung bzw. Umesterung dient z. B. in Methanol gelöstes Natrium- oder Kaliumhydroxyd als Katalysator. Es genügt, im allgemeinen ein Alkalizusatz in katalytischen Mengen, es können aber auch größere Mengen, z. B. molare Mengen, zugefügt werden. Man kann die Verseifung bei Zimmer-temperatur oder auch bei höheren Temperaturen, z. B. den Siedetemperaturen des oder der Lösungsmittel, vornehmen.

Die Verseifung bzw. Umesterung in Gegenwart von Säure wird z. B. mit üblichen Mineralsäuren, z. B. mit Schwefelsäure, Salzsäure, durchgeführt. Hierbei wird 30 üblicherweise bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels gearbeitet, man kann aber auch bei tieferer Temperatur arbeiten.

Die beim erfundungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterial eingesetzten Ppropfpolymerisate werden 35 gemäß Verfahren der deutschen Patentanmeldung F 25494 IVb/39c (DAS 1 077 430) hergestellt durch Polymerisation in homogener Phase von Vinylestern, wie Vinylacetat, -propionat, -butyrat, -stearat, allein oder in Gemischen miteinander mit und ohne weitere mischungsfähige Verbindungen, vorzugsweise von Vinylacetat, in Gegenwart von Polyalkylenglykolen und seinen Derivaten, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösungsmitteln. Als Polyalkylenglykole kommen in Frage z. B. Polyäthyleneglykole, Polypropyleneglykole und die weiteren Homologen mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis mehreren Millionen, weiterhin oxäthilierte Polypropyleneglykole und Derivate der genannten Verbindungen, z. B. beiderseits oder einfach an den Endhydroxylgruppen verätherte oder veresterte 45 Polyalkylenglykole bzw. Derivate, bei denen eine oder beide Hydroxylgruppen substituiert sind durch mono- oder polyfunktionelle Amine oder Amide, ferner Umsetzungsprodukte mit Mono- oder Polyisocyanaten.

Die beim erfundungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterial dienenden Ppropfpolymerisate enthalten die 50 genannten Polyalkylenglykole einzeln oder in Mischung untereinander und in Mengen von etwa 0,1 bis etwa 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, chemisch gebunden.

Im Verseifungsprodukt sind die im Ausgangsppropfpolymerisat gebunden gewesenen Mengen an Polyalkylen-glykol oder Polyalkylenglykolen vollständig erhalten geblieben. Es war keineswegs vorauszusehen, daß die Struktur des Ausgangsppropfpolymerisats bei einer chemischen Umsetzung wie der Verseifung bzw. der Umesterung der Estereinheiten erhalten bleibt.

Durch die große Zahl der möglichen Ausgangsppropfpolymerisate lassen sich somit Polyvinylalkohole mit mannigfältigen neuen interessanten Eigenschaften herstellen.

Weitere Variationsmöglichkeiten ergeben sich in der Auswahl der verschiedenen zur Verfügung stehenden Verfahren zur alkalischen oder sauren Verseifung bzw. Umesterung von Polyvinylestern, welche auch auf die angeführten Ppropfpolymerisate angewendet werden können. Auch Methoden zur teilweisen Verseifung sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium lassen sich verwenden.

Die neuen modifizierten Polyvinylalkohole sind farblose bis wenig gefärbte lockere Pulver, die sich leicht in Wasser auflösen lassen.

Die allgemeine Eigenschaft der Polyalkylenglykole, vorzugsweise des Polyäthylenglykols und seiner Derivate, sowohl in Alkoholen löslich als auch hydrophil zu sein, überträgt sich in gewissem Umfang auf die Ppropfpolymerisate und damit auch auf die daraus entstehenden Verseifungsprodukte.

Schon für das Verseifungsverfahren selbst ergibt sich daraus ein technischer Vorteil, indem der bei der Verseifung von gewöhnlichen Polyester im Verseifungs- bzw. Umestellungsgemisch auftretende starke vorübergehende Viskositätsanstieg zur sogenannten »dicken Phase« bei der Verseifung der Ppropfpolymerisate bei weitem keine so hohen Viskositäten führt.

Die Überwindung dieser hochviskosen Phase erfordert bisher außerordentlich starke Rührwerkantreibsaggregate oder den Zusatz von gewissen Lösungsmitteln, wie Benzin, zum Reaktionsgemisch, die eine spätere Trennung der rückgewonnenen Lösungsmittel erforderlich machen. Beides belastet bisher stark die Kosten für die Herstellung des Polyvinylalkohols.

In den erfindungsgemäß hergestellten Verseifungsprodukten wirkt sich die Hydrophilie der eingebauten Polyalkylenglykole löslichkeitsverbessernd in Wasser aus.

Beispielsweise erhält man bei teilweiser Verseifung eines Ppropfpolymerisats oder bei dessen Verseifung unter gleichzeitiger oder nachträglicher teilweiser Acetalisierung nach eingangs erwähnten Methoden noch dann völlig wasserlösliche Produkte, wo entsprechend aus gewöhnlichen Polyvinylestern hergestellte Polyvinylalkohole in Wasser bei höherer Temperatur Trübungs- und Flockungsscheinungen aufweisen.

In diesem Zusammenhang ist als weiterer technischer Vorteil auch auf die große Lösungsgeschwindigkeit der neuen modifizierten Polyvinylalkohole in Wasser gegenüber den entsprechenden bisherigen Typen hinzuweisen.

Die neuen modifizierten Polyvinylalkohole finden aus den genannten Gründen als oberflächen- und grenzflächenaktive Stoffe und als Schutzkolloid, z.B. als Emulgatoren für die Dispersionspolymerisation, mit besonderem Vorteil Verwendung.

Hinsichtlich des Einsatzes der neuen Produkte als oberflächenaktive Mittel ist noch zu bemerken, daß Polyvinylalkohole, die vorzugsweise Polypropylenglykole oder dessen Derivate gebunden enthalten, vorzügliche oberflächenaktive Schutzkolloide darstellen. Zum Beispiel senkt ein Polyvinylalkohol mit 20% eingebackten Polypropylenglykolen vom Molekulargewicht 2000 in 1%iger wässriger Lösung bei 20°C die Oberflächenspannung des Wassers auf einen Wert von etwa 37 dyn/cm (von einem Ausgangswert von 72 dyn/cm), während für einen Polyvinylalkohol mit 15% Restacetylengruppen in derselben Konzentration in Wasser nur eine Oberflächenspannung von etwa 45 dyn/cm erreicht wird. Hierzu kommt, daß der erstgenannte Polyvinylalkohol weit leichter herzustellen ist als der acetylgruppenhaltige.

Als weiterer technischer Vorteil ist zu erwähnen, daß Folien aus Polyvinylalkoholen, die vorzugsweise längerkettige Polyalkylenglykole gebunden enthalten, im

Gegensatz zu entsprechenden üblichen Polyvinylalkoholfolien an der Luft weicher sind.

Als wirksamer »Weichmacher« ist bei den Folien aus den erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Polyvinylalkoholen eine geringe Menge Wasser anzusehen, welches in diesen Produkten oxoniumartig sehr fest an die Polyglykolätherinheiten gebunden ist und das durch gewöhnliches Trocknen nicht leicht zu entfernen ist. Darüber hinaus wird zusätzlicher Weichmacher, üblicherweise Glycerin oder Glykol, von den neuen modifizierten Polyvinylalkoholen stärker festgehalten, als dies bisher möglich war. Die Nachteile der Weichmacherwanderung und Flüchtigkeit werden so weitgehend vermieden.

Derartige weiche Polyvinylalkoholtypen sind anwendungstechnisch sehr gefragt, beispielsweise zur Herstellung von wasserlöslichen Verpackungsfolien.

Weitere neue Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich vor allem auf dem Textilhilfsmittel sektor als Schlüchte und Appreturmittel; ferner für kosmetische Artikel.

Zusammenfassend lassen sich die technischen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und die Eigenschaften der neuen modifizierten Polyvinylalkohole wie folgt darstellen:

1. Verringerung der »dicken Phase« bei der Verseifung bzw. Umesterung.
2. Verbesserung der Wasserlöslichkeit, besonders bei solchen Polyvinylalkoholen, die noch organische (hydrophobe) Reste enthalten.
3. Verbesserung der Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser.
4. Möglichkeit der Herstellung gut weichgemachter Polyvinylalkoholfolien.
5. Große Mannigfaltigkeit der erzielbaren Eigenschaften wegen der uneingeschränkten Möglichkeit, die zahlreichen zur Herstellung von Polyvinylalkohol bzw. von modifizierten Polyvinylalkoholen an sich bekannten Methoden auch bei der Herstellung von Verseifungsprodukten aus den wiederum in vielfältiger Weise herstellbaren Ppropfpolymerisaten zu verwenden.
6. Besonders einfache Herstellung von modifizierten Polyvinylalkoholen, die gute Schutzkolloidwirkung, gute Oberflächenaktivität und keinen bzw. einen hohen Trübungspunkt besitzen.

Beispiel 1

Herstellung eines Polyvinylalkohols mit eingebauten Polyäthylenglykoleinheiten

Die Herstellung des Ausgangsppropfpolymerisats erfolgt in homogener Phase durch Blockpolymerisation.

In einer Glasflasche mit aufgesetztem Rückflußkühler und Tropftrichter werden 5 bis 10 Gewichtsteile einer Lösung aus 89 Gewichtsteilen Vinylacetat, 10 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 4000), 1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd durch Erwärmen auf dem Wasserbad bei 80°C anpolymerisiert.

Nach Beginn der Polymerisation wird die restliche Lösung im Laufe von etwa 2 Stunden zugetropft. Zur Auspolymerisation wird die Badtemperatur nach Beendigung des Zulaufs des Polymerisationsgemisches 1 bis 2 Stunden lang auf 90°C gesteigert, wobei der Rückfluß aufhört. Anschließend wird bei dieser Temperatur nicht umgesetztes Monomeres durch Anlegen eines pulsierenden Vakuums entfernt.

Man erhält 97 Gewichtsteile eines glasklaren Ppropfpolymerisats vom K-Wert (nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 [1932]) 42 (1%ig) in Äthyl

acetat gemessen), mit 5 Gewichtsprozent an gebundenen Oxäthylgruppen.

Verseifung bzw. Umesterung

In einem durch ein Wasserbad beheizbaren emaillierten Kessel mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Thermometer wird unter Rühren bei 20°C zu einer vorgelegten Menge von 168,7 Gewichtsteilen einer 15gewichtsprozentigen Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol, eine Lösung von 565 Gewichtsteilen des oben erhaltenen Ppropfpolymerisats in 1695 Gewichtsteilen Methanol, 753 Gewichtsteilen Petroläther (Siedebereich 60 bis 90°C) zugegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 20°C weitergerührt, das Produkt anschließend von der Mutterlauge abfiltriert, mehrere Male mit Methanol gewaschen und bei 40°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 270 Gewichtsteile eines wasserlöslichen weißen Pulvers mit einem K-Wert von 47 (1%ig in Wasser) und einem Restacetylgehalt von 0,9%. Der Oxäthylgehalt, bestimmt nach der Methode von Morgan (P. W. Morgan, Ind. Engng. Chem., 18, S. 500 [1946]), beträgt 10,8%. Das Produkt löst sich unter gleichen Bedingungen in Wasser etwa dreimal so schnell auf wie ein üblicher Polyvinylalkohol gleichen K-Wertes.

Beispiel 2

Herstellung eines Polyvinylalkohols mit eingebauten Polyäthylenglykoleinheiten

Das Ausgangspropfpolymerisat wird nach der im ersten Teil von Beispiel 1 geschilderten Weise hergestellt aus 89 Gewichtsteilen Vinylacetat, 10 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 25000, 1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd.

Das glasklare Produkt hat einen K-Wert von 56 und enthält 9 Gewichtsprozent gebundene Oxäthylgruppen.

Die Verseifung bzw. Umesterung erfolgt in der gleichen Apparatur und auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1.

Vorgelegte Lösung: 280 Gewichtsteile einer 15gewichtsprozentigen Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol.

Hinzugegeben wird eine Lösung aus 1000 Gewichtsteilen des oben erhaltenen Propfpolymerisats in 4000 Gewichtsteilen Methanol, 1670 Gewichtsteilen Petroläther (Siedebereich 60 bis 90°C).

Das Verseifungsgemisch wird 4 Stunden bei 20°C weitergerührt; die Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 1.

Man erhält 455 Gewichtsteile eines wasserlöslichen weißen Pulvers mit einem Restacetylgehalt von 0,5%. Der Oxäthylgehalt beträgt 17%.

Auch dieses Produkt besitzt eine etwa dreimal so hohe Lösungsgeschwindigkeit in Wasser wie ein üblicher Polyvinylalkohol vom gleichen K-Wert, gemessen unter gleichen Bedingungen.

Beispiel 3

Herstellung eines Polyvinylalkohols mit eingebauten Polyäthylenglykoleinheiten durch saure Verseifung bzw. Umesterung

Apparatur wie im Beispiel 1.

740 Gewichtsteile des im ersten Teil von Beispiel 2 beschriebenen Propfpolymerisats von Vinylacetat auf Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 25000 werden gelöst in 950 Gewichtsteilen Methanol und 425 Gewichtsteilen Methylacetat.

Zu dieser Lösung werden 32,75 Gewichtsteile Schwefelsäure (78%ig) in 32,75 Gewichtsteilen Methanol gegeben.

Es wird bei einer Wasserbadtemperatur von 54°C mit 40 U/min gerührt. Die Verseifung ist nach 12 Stunden

beendet, das Produkt wird abfiltriert, mit Methanol säurefrei gewaschen und im Vakuum bei 40°C getrocknet.

Man erhält 295 Gewichtsteile eines weißen, wasserlöslichen Pulvers mit einem K-Wert von 80, einem Restacetylgehalt von 0,9% und einem Oxäthylgehalt von 17%.

Beispiel 4

10 Direkte Herstellung einer wässrigen Lösung eines Polyvinylalkohols mit eingebauten Polyäthylenglykoleinheiten

Apparatur: Emaillierter Rührkessel im Wasserbad mit Rückflußkühler, umschaltbar als Destillationskühler, Thermometer und Dampfeinleitungsrohr zur Durchführung einer Wasserdampfdestillation.

Zu einer vorgelegten Lösung von 372 Gewichtsteilen einer 15%igen methanolischen Natronlauge wird eine Lösung von 1330 Gewichtsteilen eines gemäß dem ersten Teil von Beispiel 1 hergestellten Propfpolymerisats aus

20 80 Gewichtsprozent Vinylacetat auf 20 Gewichtsprozent Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 25000, mit einem K-Wert von 54 in 5310 Gewichtsteilen Methanol gegeben. Die Verseifung erfolgt in 3 Stunden unter Röhren bei 20°C. Nach dem Umschalten des Rückfluß-

25 kühlers auf Destillation wird bei 65°C Wasserbadtemperatur das entstandene Methylacetat aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert; daran anschließend wird unter Röhren durch direktes Einleiten von Wasserdampf sämtliches Methanol abgetrieben, während gleichzeitig eine wässrige Lösung des entstandenen Polyvinylalkohols entsteht. Diese Lösung wird über ein Druckfilter heiß filtriert und hat einen Trockengehalt von 15%.

Beispiel 5

Herstellung eines Polyvinylalkohols mit eingebauten Polyäthylenglykoleinheiten aus einem Vinylpropionat-propfpolymerisat

Apparatur und Verfahrensweise wie im Beispiel 1.

Vorgelegte Lösung: 42,5 Gewichtsteile methanolische Natronlauge (15%ig).

Dazu eine Polymerisatlösung, bestehend aus 146,0 Gewichtsteilen eines gemäß dem ersten Teil von Beispiel 1 hergestellten Propfpolymerisats von Vinylpropionat auf Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 4000, mit 6 Gewichtsprozent an gebundenen Oxäthylgruppen, K-Wert 47 in 583,0 Gewichtsteilen Methanol und 253,0 Gewichtsteilen Petroläther (Siedebereich 60 bis 90°C).

50 Das Verseifungsgemisch wird 6 Stunden bei 20°C gerührt, die nach Beispiel 1 vorgenommene Aufarbeitung führt zu einem Polyvinylalkohol mit 1,5% Restpropionylgruppen und einem Oxäthylgehalt von 11,5%.

Beispiel 6

55 Herstellung eines Polyvinylalkohols mit eingebauten Polypropylenglykoleinheiten

Ein Propfpolymerisat wird aus Vinylacetat, Polypropylenglykol vom Molekulargewicht 2000 und Di-

60 benzoylperoxyd in homogener Phase hergestellt: 10 Gewichtsteile Polypropylenglykol vom Molekulargewicht 2000 und 1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd werden in 89 Gewichtsteilen Vinylacetat gelöst und in einem geeigneten Gefäß mit Rückflußkühler bei 75 bis 80°C in

65 der Form polymerisiert, daß zunächst 5 bis 10% des Reaktionsgemisches vorgelegt werden und nach Polymerisationsbeginn der Rest des Polymerisationsgemisches in etwa 2 Stunden zuläuft. Bald nach Beendigung des Monomerzulaufs hört auch der Rückfluß auf. Zur Auspolymerisation wird die Temperatur 2 Stunden auf 90°C

gesteigert und danach das nicht umgesetzte Monomere im pulsierenden Vakuum entfernt.

Es werden etwa 97 Gewichtsteile Ppropfpolymerisat erhalten. Der K-Wert des Ppropfpolymerisats (1 mg in Äthylacetat gemessen) beträgt etwa 37, die relative Viskosität = 1,47 (ebenfalls 1 mg in Äthylacetat gemessen).

Verseifung bzw. Umesterung: In einem Kessel mit geeignetem Rührer werden zunächst 170 Gewichtsteile methanolischer Natronlauge (mit $15,5\%$ NaOH) mit der vierfachen Gewichtsmenge Methanol verdünnt und vorgelegt.

Die Lösung von 600 Gewichtsteilen des oben erhaltenen Ppropfpolymerisats in 2400 Gewichtsteilen Methanol wird bei Zimmertemperatur in vier Portionen zur methanolischen Lauge unter Rühren zulaufen gelassen. Jede Portion wird im Zeitraum von einer halben Stunde zugegeben. Zwischen Ende der Zugabe einer Portion und Beginn der Zugabe der nächsten Portion liegt jeweils auch eine halbe Stunde. Nach Zugabe der letzten Portion wird 4 Stunden nachgeführt.

Der ausgefallene Polyvinylalkohol wird auf einer Nutsche abgesaugt, mit Methanol alkalifrei gewaschen und im Vakuuntrockenschränk bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es werden 410 Gewichtsteile eines farblosen, feinkörnigen Polyvinylalkohols erhalten, dessen Viskosität in 4 mg wäßriger Lösung zu 4,3 cP. in 5 mg wäßriger Lösung zu 6,5 cP. gemessen wird. Die Oberflächenspannung seiner 1 mg wäßrigen Lösung beträgt bei 20°C 38 bis 39 dyn/cm. Es zeigen sich beim Erhitzen auf 100°C keinerlei Flockungsscheinungen.

Die Analyse des Produktes, verglichen mit einem normalen Polyvinylalkohol, ergibt folgende Werte (zur Analyse wurde dreimal umgefällt, jeweils in Wasser gelöst und mit Aceton gefällt):

	Üblicher Polyvinylalkohol	Gepropfter Polyvinylalkohol
C	54,6%	53,6%
H	9,1%	9,0%
OH	38,64%	34,9%

Der Restacetylgehalt des Produktes beträgt etwa 1% . Der K-Wert des Polyvinylalkohols (1 mg in Wasser gemessen) beträgt 42.

Beispiel 7

Herstellung eines Polyvinylalkohols mit eingebauten Einheiten aus oxäthylierten Polypropylenoxyden

Ein Ppropfpolymerisat wird aus 10 Gewichtsteilen eines oxäthylierten Polypropylenoxyds (Molekulargewicht 4500; OH-Zahl 25, mit etwa 75% Gehalt an Äthyleneoxyd), 1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd und 89 Gewichtsteilen Vinylacetat nach der im ersten Teil von Beispiel 1 geschilderten Weise hergestellt. Es hat einen K-Wert von etwa 40.

Zur Umesterung werden 700 Gewichtsteile des Produktes in 2800 Gewichtsteilen Methanol gelöst und die Umesterung analog Beispiel 1 mit 200 Gewichtsteilen methanolischer Natronlauge ($17,7\text{ mg}$) durchgeführt.

Man erhält einen Polyvinylalkohol mit folgenden

Daten:

1. K-Wert 41.
2. Viskosität in 4 mg wäßriger Lösung 4,4 cP.
3. Viskosität in 5 mg wäßriger Lösung 6,7 cP.
4. Oberflächenspannung einer 1 mg wäßrigen Lösung 20°C 47 dyn/cm.
5. Beim Erwärmen einer wäßrigen Lösung bis auf 100°C werden keinerlei Flockungsscheinungen beobachtet.

OB 394100 2

Bei der Analyse werden folgende Werte gefunden:

	Normaler Polyvinylalkohol	Gepropfter Polyvinylalkohol
C	54,6%	52,8%
H	9,1%	9,0%
OH	38,64%	32,3%

Restacetylwert etwa 1% .

Bestimmung des Oxäthylgehalts nach Morgan: $7,0\%$ (auf Äthyleneoxyd berechnet).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei dieser Art der Umesterung, bei der die gesamte Verseifungslösung mit der gesamten Katalysatorlösung in einer Stufe vermischt wird, beim Einsatz von Ppropfpolymerisaten auch in dem Teil des Reaktionsablaufes, in dem ein Viskositätsanstieg der Reaktionsmischung eintritt, dieser Anstieg nur sehr gering ist im Vergleich zu einem Ansatz unter gleichen Bedingungen aus Reinpolyvinylacetat des K-Wertes 40, bei dem die Umsetzung über eine sehr hochviskose Phase verläuft.

Beispiel 8

Herstellung eines Polyvinylalkohols mit eingebauten Polyäthylenglykoleinheiten, deren Endhydroxylgruppen mit Diisocyanat umgesetzt sind

Das Ausgangspropfpolymerisat wurde dargestellt in der im ersten Teil von Beispiel 1 geschilderten Weise aus 175 Gewichtsteilen Vinylacetat, 25 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol, an den Endhydroxylgruppen mit Diisocyanat umgesetzt, Molekulargewicht $> 30\,000$, 2 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd.

113 Gewichtsteilen des oben erhaltenen Ppropfpolymerisats werden in 339 Gewichtsteilen Methanol, 151 Gewichtsteilen Petroläther (Siedebereich 60 bis 90°C) gelöst, filtriert und zu einer vorgelegten Menge von 33 Gewichtsteilen einer 15gewichtsprozentigen Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol gegeben und nach der im Beispiel 1 angegebenen Weise verfahren. Man erhält 52 Gewichtsteile eines leicht wasserlöslichen Polyvinylalkoholpulvers.

Beispiel 9

Herstellung eines Polyvinylalkohols mit eingebauten Polyäthylenglykoleinheiten von besonders hohem Molekulargewicht

Das Ausgangspropfpolymerisat wird hergestellt durch Lösungspolymerisation von 90 Gewichtsteilen Vinylacetat, 10 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol, Molekulargewicht $> 1\,000\,000$, in 75 Gewichtsteilen Methanol und 1 Gewichtsteil Diacetylperoxyd.

Der Ansatz wird 3 Stunden bei 70°C bis zur Beendigung der Polymerisation gerührt, die Lösung danach in Wasser gegossen, das ausgefallene Polymerisat abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen, anschließend nochmals in Methanol gelöst und abermals mit Wasser gefällt, abgesaugt und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Das Propfpolymerisat hat einen K-Wert von 42, der gebundene Anteil an Oxäthylgruppen beträgt 9% .

Die Verseifung bzw. Umesterung erfolgt, wie im Beispiel 1 beschrieben.

Vorgelegte Lösung: 15,1 Gewichtsteile 15% ige methanolische Natronlauge. Polymerisatlösung: 54,0 Gewichtsteile des oben dargestellten Propfpolymerisats in 216,0 Gewichtsteilen Methanol und 90,0 Gewichtsteilen Petroläther (Siedebereich 60 bis 90°C).

Das angefallene Verseifungsprodukt wird mit Methanol alkalifrei gewaschen und im Vakuuntrockenschränk bei 40°C getrocknet.

Man erhält einen modifizierten Polyvinylalkohol mit einem K-Wert von 66.

11

Die Restacetylgruppen betragen 0,4% und der gebundene Anteil an Oxäthylgruppen 17%.

Beispiel 10

Herstellung eines Polyvinylalkohols mit eingebauten Polyäthylenglykoleinheiten aus einem Mischpolymerisat

Nach der im Beispiel 1 geschilderten Methode wird ein Ppropfpolymerisat hergestellt aus 90 Gewichtsteilen Vinylacetat, 90 Gewichtsteilen Vinylpropionat, 20 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 4000, 2 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd.

141 Gewichtsteile des oben dargestellten Ppropfpolymerisats werden gelöst in 424 Gewichtsteilen Methanol und 188 Gewichtsteilen Petroläther (Siedebereich 60 bis 90°C) und zu einer Vorlage von 42 Gewichtsteilen einer 15gewichtsprozentigen Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol gegeben.

Die Verarbeitung erfolgt gemäß Beispiel 1.

Man erhält 55 Gewichtsteile eines modifizierten wasserlöslichen Polyvinylalkohols mit einem Oxäthylgehalt von 13%.

Beispiel 11

Herstellung eines partiell verseiften Polyvinylalkohols mit eingebauten Polyäthylenglykoleinheiten

Als Ausgangsprodukt dient das gemäß Beispiel 1 dargestellte Ppropfpolymerisat aus Vinylacetat und Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 4000.

480 Gewichtsteile dieses Ppropfpolymerisats werden gelöst in 2893 Gewichtsteilen Methanol und 800 Gewichtsteilen Petroläther (Siedebereich 60 bis 90°C).

Zu dieser Lösung wird unter langsamem Rühren bei 35 20°C eine Lösung von 12 Gewichtsteilen 20gewichtsprozentige methanolische Natronlauge in 600 Gewichtsteilen Methanol gegeben.

Nach genau 2,5 Stunden wird der Ansatz durch Zulaufenlassen von 2 n-Essigsäure neutralisiert und das 40 Produkt von der Mutterlauge durch Zentrifugieren getrennt, mehrmals mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei 35°C getrocknet.

Der K-Wert des Produktes beträgt 44.

Restacetylgehalt 9,8%.

Gehalt an gebundenen Oxäthylgruppen 10,2%.

Die Werte für die Oberflächenspannung (σ) in Wasser bei 20°C sowie für den Trübungspunkt, gemessen in 50 1%iger Lösung unter Zusatz von 2 ccm einer 20%igen Kochsalzlösung, sind in nachstehender Tabelle im Vergleich zu denen von einem entsprechenden partiell verseiften Polyvinylalkohol gleichen K-Wertes, jedoch ohne gebundene Oxäthylgruppen aufgeführt:

	$\sigma 4\%/\text{ig}$	$\sigma 0,5\%/\text{ig}$	Trübungspunkt	60
Modifizierter Polyvinylalkohol	45	46	72°C	
Vergleichs-Polyvinylalkohol	45	47	31°C	65

12

Beispiel 12

Herstellung eines Polyvinylalkohols mit eingebauten Einheiten eines polyoxäthilierten Nonylphenols

5 Nach der im ersten Teil von Beispiel 1 geschilderten Methode wird ein Ppropfpolymerisat hergestellt aus 89 Gewichtsteilen Vinylacetat, 10 Gewichtsteilen polyoxäthiliertes Nonylphenol und 1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd.

10 Das dreimal aus methanolischer Lösung mit Wasser umgefallte Ppropfpolymerisat hat einen K-Wert von 37 und enthält 2,5% gebundene Oxäthylgruppen und 48,5% Acetylreste.

Verseifung bzw. Umesterung: 44,6 Gewichtsteile des obigen Ppropfpolymerisats, gelöst in 178,4 Gewichtsteilen Methanol, werden unter Rühren bei 20°C zu einer Lösung von 12,5 Gewichtsteilen 15%ige methanolische Natronlauge gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden nachgerührt, anschließend das Produkt von der Mutterlauge abgesaugt, mit Methanol alkalifrei gewaschen und im Vakuum bei 35°C getrocknet.

Man erhält einen sehr leicht in Wasser löslichen modifizierten Polyvinylalkohol mit folgenden Daten:

K-Wert von 43.

Restacetylgehalt 0,6%.

Gebundene Oxäthylgruppen 3%.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher modifizierter Polyvinylalkohole, die mindestens zu 50 Gewichtsprozent aus Polyvinylalkoleinheiten bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein inhomogener Phase hergestelltes Ppropfpolymerisat von einem oder mehreren Vinylestern und gegebenenfalls anderen mit Vinylestern mischpolymerisationsfähigen Verbindungen auf Polyalkylen glykolen einer sauren oder alkalischen, vollständigen oder teilweisen Verseifung bzw. Umesterung unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ppropfpolymerisat verwendet wird, dessen Polyalkylen glykoleinanteil 0,1 bis 50 Gewichtsprozent beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Ppropfpolymerisate auf Polyäthylenglykolen verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Ppropfpolymerisate auf Polypropylenglykolen und höheren Homologen verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Ppropfpolymerisate auf oxäthilierten Polypropylenglykolen verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Ppropfpolymerisate auf beiderseits oder einfach an den Endhydroxylgruppen verätherten oder veresterten Polyalkylen glykolen bzw. auf Polyalkylen glykolderivaten, bei denen eine oder beide Hydroxylgruppen durch mono- oder polyfunktionelle Amine oder Amide substituiert sind bzw. auf Umsetzungsprodukten von Polyalkylen glykolen mit Mono- oder Polyisocyanaten verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Ppropfpolymerisate auf organisch oder anorganisch substituierten Polyalkylen glykolen verwendet.